

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11084638
PUBLICATION DATE : 26-03-99

APPLICATION DATE : 11-09-97
APPLICATION NUMBER : 09246972

APPLICANT : TORAY IND INC;

INVENTOR : MASAKI YOSHIKI;

INT.CL. : G03F 7/004 C09D 4/00 C09D 5/00 C09D201/00 H01J 9/02 // C08F299/00

TITLE : PHOTSENSITIVE GLASS PASTE AND PRODUCTION OF PLASMA DISPLAY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To form a paste coating layer having a uniform thickness by specifying the b.p. difference between at least two or more kinds of org. solvents contained in a photosensitive glass paste.

SOLUTION: The photosensitive glass paste consists of glass powder, a photosensitive org. component and two or more org. solvents and the b.p. difference between at least two of the org. solvents is $\geq 20^{\circ}\text{C}$. The amts. of the low and high b.p. org. solvents are 10-90 wt.% each of the total amt. of the org. solvents. The total amt. of the org. solvents is 1-50 wt.% of the amt. of the entire photosensitive glass paste. An oligomer or polymer having carboxyl groups and/or unsatd. double bonds in one molecule and a wt. average mol.wt. of 500-100,000 is essentially contained in the photosensitive org. component by 10-90 wt.%.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-84638

(43)公開日 平成11年(1999) 3月26日

| | | | |
|------------------------------------|-----------------|---------------|---|
| (51)IntCl ⁹ | 識別記号 | F I | |
| G 0 3 F 7/004 | 5 0 1 | G 0 3 F 7/004 | 5 0 1 |
| C 0 9 D 4/00 | | C 0 9 D 4/00 | |
| 5/00 | | 5/00 | C |
| 201/00 | | 201/00 | |
| H 0 1 J 9/02 | | H 0 1 J 9/02 | F |
| 審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く | | | |
| (21)出願番号 | 特願平9-246972 | (71)出願人 | 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| (22)出願日 | 平成9年(1997)9月11日 | (72)発明者 | 山下 伸一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式 会社滋賀事業場内 |
| | | (72)発明者 | 井口 雄一朗 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式 会社滋賀事業場内 |
| | | (72)発明者 | 正木 孝樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式 会社滋賀事業場内 |

(54)【発明の名称】 感光性ガラスペーストおよびプラズマディスプレイの製造方法

(57)【要約】

【課題】エッジ部の盛り上がりが少ない均一な膜厚のペースト塗布膜を形成することが可能な感光性ガラスペースト、およびそれを用いた高品質なプラズマディスプレイの製造方法を提供する。

【解決手段】ガラス粉末、感光性有機成分および2種類以上の有機溶媒からなる感光性ガラスペーストにおいて、該有機溶媒を2種類以上含有し、かつ該有機溶媒のうち少なくとも2種類の有機溶媒の沸点差が20℃以上であり、この感光性ガラスペーストを基板に1回塗りで盛り上がりのない塗膜層を形成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス粉末、感光性有機成分および有機溶媒からなる感光性ガラスペーストにおいて、該有機溶媒を2種類以上含有し、かつ該有機溶媒のうち少なくとも2種類の有機溶媒の沸点差が20℃以上であることを特徴とする感光性ガラスペースト。

【請求項2】 前記有機溶媒のうち、低沸点側と高沸点側の有機溶媒が有機溶媒全量に対してそれぞれ10～90重量%含有することを特徴とする請求項1記載の感光性ガラスペースト。

【請求項3】 前記有機溶媒の全含有量が感光性ガラスペースト全体に対して1～50重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1もしくは請求項2に記載の感光性ガラスペースト。

【請求項4】 前記感光性有機成分の必須成分として、分子内にカルボキシル基または／および分子内に不飽和二重結合を有する重量分子量500～100,000のオリゴマーもしくはポリマーが感光性有機物量に対して10～90重量%含まれていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の感光性ガラスペースト。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の感光性ガラスペーストを基板上に塗布し、乾燥後にパターン露光、現像し、さらに焼成して隔壁を形成する工程を含むプラズマディスプレイの製造方法であって、該感光性ガラスペーストの1回の塗布厚みを50μm以上とすることを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項6】 前記隔壁を形成する該感光性ガラスペーストの塗布をドクターブレード法またはスリットダイコート法によって行なうことを特徴とする請求項5記載のプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項7】 前記隔壁を形成する該感光性ガラスペーストの塗布を1回もしくは2回で行なうことを特徴とする請求項5または請求項6記載のプラズマディスプレイの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイなどに用いられる感光性ガラスペーストおよびそれを用いたプラズマディスプレイの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラズマディスプレイパネル(PDP)は、液晶パネルに比べて高速の表示が可能であり、また大型化が容易であることからOA機器および広報表示装置などの分野に浸透している。さらに、高品位テレビジョンの分野などでの進展が非常に期待されている。

【0003】このような用途拡大に伴って、繊細で多数の表示セルを有するカラーPDPが注目されている。このカラーPDPは、前面ガラス基板と背面ガラス基板との間に備えられた放電空間内で対抗するアノードおよび

カソード電極間にプラズマ放電を生じさせ、上記放電空間内に封入されているガスから発生した紫外線を放電空間内に設けた蛍光体に当てることにより表示を行なうものである。この場合、放電の広がりやを一定領域に押さえ、表示を規定のセル内で行なわせると同時に、均一な放電空間を確保するために隔壁(障壁またはリブともいう)が設けられている。この隔壁の形状は、高精細PDPではおよそ幅20～80μm、高さ60～200μmであり、この隔壁は、前面ガラス基板や背面ガラス基板にガラスからなる感光性ガラスペーストを塗布し、乾燥、露光、現像および焼成を経て形成される。

【0004】隔壁層を形成する方法として、スクリーン印刷法が知られている。しかしながら、この方法では1回の塗布厚みが数十μmのため、高さ60～200μmの隔壁層を形成するためには、印刷／乾燥を多数回、一般には10回以上も繰り返す必要があり、生産性が極めて悪いという問題点がある。そこでこの問題を解決するために、1回でペーストを塗布する方法として、ドクターブレード法あるいはスリットダイコート法などにより、塗布する方法がある。しかしながら、この1回塗布の場合、特にドクターブレード塗布ではペーストを塗布し乾燥させた後、ペースト塗布層(隔壁形成層)のエッジ部が約30μmも盛り上がり、均一な膜厚の塗布層を形成することができないという問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、感光性ガラスペーストを塗布してこれを乾燥させた場合、ペースト塗布層のエッジ部の盛り上がりやが少なく、均一な膜厚のペースト塗布層を形成することが可能な感光性ガラスペーストを提供することを目的とする。

【0006】本発明の他の目的は、かかる感光性ガラスペーストを用いた高品質なプラズマディスプレイの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明の感光性ガラスペーストは、ガラス粉末、感光性有機成分および有機溶媒からなる感光性ガラスペーストにおいて、該有機溶媒を2種類以上含有し、かつ該有機溶媒のうち少なくとも2種類の有機溶媒の沸点差が20℃以上とすることを特徴とするものであり、本発明では、さらに次の好ましい実施態様を含んでいる。

【0008】(a) 有機溶媒のうち、低沸点側と高沸点側の有機溶媒の含有量が、有機溶媒全量に対してそれぞれ10～90重量%の範囲にあること。

【0009】(b) 有機溶媒の全含有量が感光性ガラスペースト全体に対して1～50重量%の範囲にあること。

【0010】(c) 感光性有機成分の必須成分として、分子内にカルボキシル基または／および分子内に不飽和二重結合を有する重量分子量500～100,000のオリゴマーもしくはポリマーが感光性有機物量に対して1

0～90重量%含まれていること。

【0011】(d) 感光性有機成分中に、有機染料が感光性有機物に対して0.05～2重量%含まれていること。

【0012】また、本発明のプラズマディスプレイの製造方法は、上記感光性ガラスペーストを用いるもので、上記感光性ガラスペーストを基板上に塗布し、乾燥後にパターン露光、現像し、さらに焼成して隔壁を形成する工程を含むプラズマディスプレイの製造方法であって、該感光性ガラスペーストの1回の塗布厚みを50μm以上とすることを特徴とするものであり、本発明においては、隔壁を形成する該感光性ガラスペーストの塗布をドクターブレード法またはスリットダイコート法によって行なうことが好ましく、また、隔壁を形成する該感光性ガラスペーストの塗布を1回もしくは2回で行なうことができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、ガラス粉末、感光性有機成分および有機溶媒からなる感光性ガラスペーストにおいて、該有機溶媒を2種類以上含有し、かつ該有機溶媒のうち少なくとも2種類の有機溶媒の沸点差が20℃以上とすることにより、ペースト塗布、乾燥後ににおいて、ペースト塗布層のエッジ部の盛り上がりが少ない、均一な膜厚のペースト塗布層を形成することが可能となる。本発明において、感光性ガラスペーストには通常、ガラス粉末、感光性モノマー、オリゴマー、ポリマー、有機溶媒、光重合開始剤、増感剤、増感助剤および可塑剤などが含まれている。

【0014】本発明において用いられる有機溶媒としては、好適には、常圧における沸点が20～250℃の液体が用いられる。添加する有機溶媒を選定する際に考慮しなければならないことは、常圧での沸点、揮発性、感光性有機物に対する溶解性、混和性、分散特性およびレオロジー特性などである。例えば、常圧での沸点があまり高い場合、乾燥温度を高くする必要があり、それによって感光性有機成分が熱分解したり、あるいは熱重合を起こすことが懸念される。また、揮発性に優れている溶媒を用いた場合、乾燥が容易であるという利点がある一方で、ペーストのレベリング性が悪くなり、表面平坦性が劣ることになり、さらに溶媒蒸発のため、ペースト組成を安定化することが困難になる。また、感光性有機物に対する溶解性や分散性が悪い場合は、均一な膜厚のペースト塗布膜を形成することができないなどの不都合が生じる。これらの点を十分に考慮し、添加する有機溶媒を選定する。

【0015】本発明で好ましく用いられる有機溶媒としては、γ-ブチロラクトン（以下γ-BL略す）やメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセルソルブ類、イソプロピルアルコール、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール、ノル

マルプロピルアルコールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロペンタノン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、乳酸エチルやメチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、ノルマルプロピルアセテート、イソブチルアセテート、ノルマルペンチルアセテート、イオペンチルアセテート、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-ブチルアセテート、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル-2-アセテートなどのエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、メチレンクロライド、クロロホルムおよびジクロロメタンなどの塩素化炭化水素類などが挙げられる。

【0016】これらの有機溶媒のうち、後述の比較例1に示すように、例えば、常圧における沸点が200～208℃のγ-ブチロラクトン（γ-BL）のみを添加した感光性ガラスペーストをドクターブレード法で1回塗布し、乾燥させると、ペースト塗布層（乾燥後の膜厚170μm）のエッジ部が幅約2センチにわたって、約30μm程度盛り上がりしてしまう。この状態でマスクを用いて露光し、盛り上がり部分の未露光部を現像液で洗い流そうとすると、露光部分、すなわち隔壁部分が現像液によって過度に浸食され、蛇行したり、剥がれるという重大な問題が生じる。すなわち、ペースト膜厚が不均一な場合、現像時間がまちまちとなるため、残膜や蛇行、剥がれのないきれいな隔壁を形成することができない。そのため、ペースト塗布厚みはできるだけ均一にすることが重要である。

【0017】本発明の実施において、必須成分である有機溶媒としては常圧での沸点差のある2種類以上の有機溶媒を含有させることが必要があり、それらの低沸点側と高沸点側の有機溶媒の常圧での沸点差は20～100℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは30～60℃の範囲である。沸点差が少ない場合は、乾燥後の塗布面エッジ部の盛り上がり量は有機溶媒を1種類のみ使用した場合と同様に約30μm程度盛り上がり、盛り上がり量を低減することができない。また、100℃以上の沸点差がある場合は、乾燥温度の設定が困難となる。というのは高沸点溶媒と低沸点溶媒の中間の温度に乾燥温度を設定した場合、高沸点溶媒がかなり残存することになるからである。また、乾燥温度を高沸点以上の温度に設定した場合は、感光性有機物が熱分解や熱重合を起こす恐れが大きい。そのため、有機溶媒の常圧での沸点差はできれば20～100℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは30～60℃である。

【0018】また、有機溶媒の感光性ガラスペースト全体に対する含有量は、好ましくは1～60重量%、より好ましくは10～40重量%である。有機溶媒の量は多くなりすぎると、乾燥時間が長くなり生産性が悪くな

る。

【0019】さらに、沸点差が20℃以上である低沸点側と高沸点側の各有機溶媒の含有量は、有機溶媒全量に対してそれぞれ10～90重量%の範囲が好ましく、より好ましくは30～70重量%である。有機溶媒が2種類の場合、いずれか1種類の有機溶媒の含有量が極端に少ない場合は、結果的にはその溶媒を添加した効果が得られず、塗布層エッジ部の盛り上がり量は低減されない。また本発明において、3種類以上の有機溶媒を使用する場合は、低沸点側と高沸点側の2種類の有機溶媒がそれぞれ上記範囲にあることが好ましく、その他の有機溶媒は上記範囲外であってもかまわない。または、低沸点側と高沸点側に区分しそれぞれの有機溶媒群が上記範囲にあることが好ましい。

【0020】本発明における感光性有機物とは感光性モノマー、感光性オリゴマーおよび感光性ポリマーを意味する。感光性ガラスペーストにはこれら感光性有機物以外に光重合開始剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、バインダー、可塑剤、レベリング剤、紫外線吸収剤などを必要に応じて含有させることができる。

【0021】感光性モノマーとしては、炭素-炭素不飽和結合を有する化合物で、具体的にはメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、シクロペンテニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェニキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化ヘキシジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペ

ンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレート、フェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、1-ナフチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物のジアクリレート、チオフェノールアクリレートおよびベンジルメルカプタンアクリレート等のアクリレート等を挙げることができる。

【0022】これら以外に不飽和カルボン酸等の不飽和酸を加えることにより、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸またはこれらの酸無水物などが挙げられる。

【0023】本発明において、これら感光性有機物としてのモノマーの含有率は、ガラス粉末と感光性有機物の和に対して5～30重量%が好ましい。これら以外の範囲ではパターン形成性の悪化、硬化後の硬化不足が発生する傾向があるため好ましくない。

【0024】また、感光性有機物である感光性オリゴマーおよび感光性ポリマーとしては、上記の感光性モノマーの1種類以上を合成して得られたものをを用いることができる。これら感光性オリゴマーおよび感光性ポリマーの含有率は、ガラス粉末と感光性有機物の和に対して5～30重量%が好ましい。これら以外の範囲ではパターンが不可能であったり、パターンの太りが生じたり、蛇行が大きくなる傾向があるために好ましくない。

【0025】本発明において、感光性有機成分の必須成分として、分子内にカルボキシル基または／および分子内に不飽和二重結合を有する重量分子量500～1000、000のオリゴマーもしくはポリマーが感光性有機物量に対して10～90重量%含まれていることが好ましい。本発明の感光性ガラスペースト中、感光性有機成分の使用割合は、パターン形成性、焼成後の収縮率の点から5～35重量%が好ましい。この範囲外では、パターン形成性が不可能もしくは、パターンの太りが生じるため、好ましくない。

【0026】また、本発明で使用するガラス粉末は、50～400℃の熱膨張係数($\alpha_{50\sim400}$)が $50\sim90\times10^{-7}$ であることが好ましい。またガラス中に酸化珪素が3～60重量%、酸化ホウ素が5～50重量%の範囲で配合することによって、電気絶縁性、強度、熱膨張係数、絶縁層の緻密性などの電気、機械および熱的特性を向上することができる。ガラス転移温度は430～500℃、軟化点は470～580℃であることが好ましい。ガラス転移温度が500℃、軟化点が580℃より高いと、高温で焼成しなければならず、焼成の際に基板

に歪みが生じるからである。また、ガラス転移温度が430℃、軟化点が470℃より低いガラスの場合、緻密な隔壁層が得られず、隔壁の剥がれ、断線、蛇行の原因となる。ガラス粉末粒子径は作製しようとする隔壁の線幅や高さを考慮して選ばれるが、50体積%粒子径(平均粒子径D50)が1~6μm、最大粒子サイズが30μm以下、比表面積1.5~4cm²/gであることが好ましい。光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2-ジメトキシアセチフェノン、2,2-ジメトキシ-2-メチル-2-フェニル-2-フェニルアセチフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、*p*-*t*-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルメチルケタノール、ベンジメトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、β-クロロアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2,6-ビス(P-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2-フェニル-1,2-ブタンジオン2-*o*-メトキシカルボニル)オキシムおよび1,3-ジフェニル-プロパントリオン-2-*o*-エトキシカルボニル)オキシムなどが挙げられる。本発明ではこれらを1種類以上使用することができる。この光重合開始剤は感光性成分に対して0.05~20重量%の範囲で添加するのが好ましく、より好ましくは0.1~15重量%の範囲である。開始剤の量が少なすぎると光感度が低下し、硬化不足になる。一方、多すぎた場合、隔壁が太る。

【0027】増感剤の具体例として、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、*p*-ジメチルアミノシンナミリデンイミダノンおよび*p*-ジメチルアミノベンジリデンイミダノン等が挙げられる。本発明ではこれら1種類以上使用することができる。添加量は感光性成分に対して0.05~10重量%、より好ましくは0.1~10重量%である。増感剤の量が少ない場合、光感度を向上させることができない。一方、多すぎた場合、光感度が敏感になりすぎて隔壁が太る。

【0028】重合禁止剤は、保存安定性を向上させるために添加される。具体例として、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化合物、*N*-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、*p*-*t*-ブチルカテコールおよび*N*-フェニルナフチルアミン、クロラニールなどが挙げられる。その添加量は通常0.001~1重量%である。

【0029】バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル重合体、α-メチルスチレン重合体およびブチルメタクリレート樹脂などが挙げられる。可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、グリセリン等が挙げられる。

【0030】また本発明では、紫外線吸収剤を添加することが好ましく、高精細、高解像度が得られる。紫外線吸収剤としては有機系染料がよく用いられている。具体的には、アゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アミノケトン系染料、アントラキノン系染料およびベンゾフェノン系染料などが使用できる。その添加量は、ガラス粉末に対して0.05~5重量%が好ましい。添加量が少ないと紫外線吸収剤の添加効果が減少し、多すぎると焼成後の絶縁膜特性が低下することがあり好ましくない。より好ましくは0.05~0.18重量%である。

【0031】本発明における有機染料からなる光吸収剤の添加方法の一例を挙げる。有機染料をアセトンなどの有機溶媒に溶解し、無機粉末と混合し、十分に攪拌する。次にロータリーエバポーターを用いて、有機溶媒を蒸発させる。この方法によって無機微粒子の個々の粉末表面に有機染料の膜をコートした、いわゆるカプセル状の粉末が作製することができる。

【0032】酸化防止剤は、保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防止するために添加される。具体例として、2,6-ジ-*t*-*p*-クレゾール、ブチルカヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-4-エチルフェノール、2,2-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などが挙げられる。添加量はペーストに対して通常0.001~1重量%である。

【0033】本発明の感光性ガラスペーストの使用において、ペースト塗布後は当然乾燥が必要となるが、この乾燥時の注意点は感光性ガラスペーストを水平に保つことである。少しでも傾いていた場合、ペーストが流動し、膜厚むらが発生するからである。乾燥方法としては熱風オープンやホットプレート、遠赤外線、自然乾燥および減圧乾燥など一般によく用いられている方法を用いることができるが、重要な点は感光性ガラスペースト層を深さ方向に対して均一に乾燥させるという点である。例えば、ホットプレートを用いて乾燥した場合、ペースト底部から上部へと熱が伝達するため、ペースト底部が

表面より先に乾燥するため、気泡をかみ込む恐れがない。自然乾燥は時間がかかり、生産性が悪い。また、減圧乾燥は減圧装置が必要となり、設備費がかかり生産性も悪い。このような点から、感光性ガラスペーストの乾燥はホットプレートを用いることが好ましい。

【0034】乾燥温度は、感光性有機物が熱重合を引き起こさない温度より低い温度であれば何度でもよいが、一般的には40～150℃の範囲が好ましい。ここで乾燥温度とは、例えばホットプレートを用いた乾燥の場合、ホットプレート表面の温度のことを、熱風オーブンの場合、熱風の温度のことを意味する。

【0035】次に、本発明の感光性ガラスペーストの調製方法について説明する。感光性ガラスペーストは、通常、ガラス粉末、感光性モノマー、オリゴマーやポリマー、光重合開始剤、増感剤および有機溶媒の各種成分を所定の組成になるように調合した後、3本ローラや混練機で均一に混合・分散し、作製する。このペーストの粘度は、ガラス粉末、感光性モノマー、オリゴマー、ポリマー、有機溶媒および可塑剤などの添加割合によって決まるが、その範囲は好ましくは0.5～200Pa・sである。例えば、ガラス基板への塗布はスクリーン印刷法では30～200Pa・s、ドクターブレード法やスリットダイコート法では2～50Pa・s、スピニング法では0.5～2Pa・sが好ましい。

【0036】次に、感光性ガラスペーストを用いてパターン加工を行なう一例について説明する。ガラス基板やセラミック基板、もしくはポリマー製フィルムの上に感光性ガラスペーストを全面塗布、もしくは部分的に塗布する。塗布方法としてはスクリーン印刷、バーコート、ロールコート、スリットダイコート、ドクターブレードおよびスピニングなど一般的な方法を用いることができる。

【0037】ここで、感光性ガラスペーストを基板上に塗布する場合、基板と塗布膜との密着性を高めるために、あらかじめ、基板を表面処理液で処理することができる。表面処理液としては、シランカップリング、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリソー（2-メトキシエトキシ）ビニルシラン、γ-グリシドキシプロパントリメトキシシラン、γ-（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等、あるいは有機金属、例えば、有機チタン、有機アルミニウムおよび有機ジルコニウムなどである。シランカップリング剤あるいは有機金属を有機溶媒、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコールおよびプロピルアルコールなどで、0.5～5%の濃度に希釈したものをを用いる。次に、この表面処理液

をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後、80～140℃で10～60分乾燥することによって表面処理することができる。

【0038】感光性ガラスペーストの塗布後、露光装置を用いて露光を行なう。露光は通常のフォトリソグラフィで行なわれるように、フォトマスクを用いてマスク露光する方法が一般的である。用いられるマスクは、感光性有機成分の種類によって、ネガ型もしくはポジ型のどちらかを選定する。また、フォトマスクを用い留ことなく、赤色や青色のレーザ光などで直接描画する方法を用いてもよい。露光装置としてはステッパー露光機やプロキシミティ露光機などを用いることができる。また、大面積の露光を行なう場合は、ガラス基板などの基板上に感光性ペーストを塗布した後に搬送しながら露光を行なうことによって、小さな露光面積で大面積を露光することができる。この場合、使用される活性光源としては、例えば、可視光線、近紫外線、紫外線、電子線、X線およびレーザ光線などがあげられるが、これらの中でも紫外線が好ましく、その光源としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらの中でも超高圧水銀灯が好適である。露光条件は塗布厚みによって異なるが、1～100mW/cm²の出力の超高圧水銀灯を用いて0.2～30分間露光することが好ましい。

【0039】塗布した感光性ガラスペースト表面には、酸素遮断膜を設けることによってパターン形状を向上させることができる。酸素遮断膜の一例としては、PVAやセルロース等の膜、あるいはポリエステルなどのフィルムがあげられる。PVA膜の形成方法は濃度が0.5～5重量%の水溶液をスピナーなどの方法で基板上に均一に塗布した後、70～90℃で10～60分間乾燥することによって、水分を蒸発させて行なう。また、水溶液中にアルコールを少量添加すると絶縁膜との塗れ性がよくなり蒸発が容易になるので好ましい。さらに好ましいPVA溶液濃度は1～3重量%であり、この範囲にあると感度を一層向上させることができる。PVA塗布により感度が向上する理由は次のように推定される。すなわち、感光性成分が光反応する際に空気中の酸素があると光硬化の感度を阻害すると考えられるが、PVAの膜があると余分な酸素を遮断できるので露光時に感度が向上すると考えられる。ポリエステルやポリブレン、ポリエチレンなどの透明なフィルムを用いる場合は、塗布後の感光性ガラスペーストの上にこれらのフィルムを張り付けて用いる方法もある。

【0040】露光後に、感光部分と非感光部分の現像に対する溶解度の差を利用して現像を行なうが、現像は、浸漬法やスプレー法、ブラシ法で行なわれる。用いられる現像液は、感光性ガラスペースト中の有機成分が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また、その有機溶媒中にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよ

い。感光性ガラスペースト中に、カルボキシル基等の酸性基をもつ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムおよび水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用するが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。有機アルカリとしては、アミン化合物を用いることができる。具体的にはテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミンおよびジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。アルカリ濃度が低すぎる場合、可溶部が除去されない。またアルカリ濃度が高すぎる場合、パターン部を剥離させ、また非可溶部を腐食させる恐れがあり好ましくない。また、現像時の現像温度は、20~50℃で行なうことが工程管理上好ましい。

【0041】次に、焼成炉にて焼成を行なう。焼成雰囲気や温度はペーストの基板の種類によって異なるが、空气中、窒素、水素などの雰囲気中で焼成する。焼成炉としてはパッチ式の焼成炉やローラーハース型などのベルト式の連続型焼成炉を用いることができる。焼成温度は500~610℃の温度で、5~60分間保持して焼成を行なう。特に好ましい温度は530~580℃である。

【0042】また、上記の塗布や露光、現像、焼成の各工程中に乾燥、予備反応の目的で50~200℃加熱工程を導入してもよい。プラズマディスプレイを製造する場合、電極層を形成したガラス基板上に、本発明の感光性ガラスペーストを用いて、上記の工程によって隔壁を

*形成し、さらに蛍光体をスクリーン印刷法や感光性ガラスペースト法によって、形成し、背面基板を得ることができる。得られた背面基板と前面基板を合わせて、封止、希ガス導入した後、駆動回路を接続することによってプラズマディスプレイを製造できる。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定されない。なお、実施例および比較例中の濃度は特にことわらない限り重量%である。

【0044】(実施例1) 下記のガラス微粒子および下記の有機成分を、下記のペースト組成割合で添加して感光性ペーストを作製した。作製手順は、まず、有機成分の各成分を80℃に加熱しながら溶解し、その後、ガラス微粒子を添加し、混練機で混練することによって、ペーストを作成した。

【0045】エッジ部の盛り上がりは、表面粗さ計(サーフコム1500A 東京精密科学(株))を用いて、スキャン速度0.6mm/sで測定を行なった。また、隔壁パターンの評価は、電子顕微鏡観察によって行なった。評価基準は良好な形状(下部のほうが少し幅の広い台形状)が得られた場合を○、蛇行したり、剥がれたり、残膜が残っていた場合を×とした。

【0046】ガラス粉末: Li₂O: 8.6%、SiO₂: 20.1%、B₂O₃: 31%、BaO: 3.8%、Al₂O₃: 20.6%、ZnO: 2.1%、MgO: 5.9%、CaO: 4.2%組成(分析値)。平均屈折率は1.586であった。また、このガラス粉末は紫外線吸光剤をコーティング処理して用いた。

【0047】

感光性モノマー(MGP-400): X₂-N-CH(CH₃)-CH₂-(O-CH₂-CH(CH₃))_n-N-X₂

X: -CH₂-CH(OH)-CH₂O-CO-C=CH₂

n: 2~10

感光性ポリマー(X-4007): 40%メタクリ酸、30%メチルメタクリレート、30%スチレンからなる共重合体のカルボキシル基に対して0.4当量のグリシジルメタクリレートを加加重合させた重量平均分子量43,000、酸価95の感光性ポリマー。

40

【0048】

光重合開始剤(IC-369): Irgacure-369(チバ・ガイギー社) 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン

1

増感剤(DETX-S): 2,4-ジエチルチオキサントン

紫外線吸光剤(スダン): アゾ系染料C₂₄H₂₀N₄O

有機溶媒: γ-ブチロラクトン(沸点200~208℃)

: エチルセロソルブ(沸点135.6℃)

これら有機成分の平均屈折率の計算値は約1.59であり、これはガラスの屈折率1.586に非常に近いものであった。

13

14

ペースト組成

| | | |
|---------|-------------|--------|
| ガラス粉末 | : | 51.90% |
| 感光性モノマー | : | 11.64% |
| 感光性ポリマー | : | 9.46% |
| 光重合開始剤 | : | 2.60% |
| 増感剤 | : | 2.60% |
| 紫外線吸光剤 | : | 0.10% |
| 有機溶媒 | : γ-ブチロラクトン | 10.85% |
| | : エチルセロソルブ | 10.85% |

次に、100mm角ガラス基板上に、ドクターブレード 10*を行ない、80℃で10分間乾燥した。結果を以下に示す。

法によりクリアランス420μmにて、上記感光性ガラスペーストを塗布し、ホットプレートを用いて80℃で120分間乾燥させた後、ペースト塗布膜のエッジ部の盛り上がり測定したところ、2μmであった。

【0049】次に、マスク露光を行なった。マスクとして、ピッチ220μm、線幅60μm、プラズマディスプレイにおけるストライプ状の隔壁パターン形成が可能となるように設計したクロムマスクを用いた。露光は、30mW/cm²の出力で超高压水銀灯で0.8J/cm²紫外線露光を行なった。その後、モノエタノールアミンの0.3%水溶液を用いて、35℃でシャワー現像*

【0050】エッジ部の盛り上がり： 2μm

隔壁の高さ：179μm

半値幅： 63μm

形状： ○

(実施例2) 次の組成のとおり、有機溶媒としてγ-ブチロラクトン (沸点200~208℃) および乳酸エチル (沸点154℃) を用いた他は、実施例1と同様に実施した。

【0051】

ペースト組成

| | | |
|---------|-------------|--------|
| ガラス粉末 | : | 51.90% |
| 感光性モノマー | : | 11.64% |
| 感光性ポリマー | : | 9.46% |
| 光重合開始剤 | : | 2.60% |
| 増感剤 | : | 2.60% |
| 紫外線吸光剤 | : | 0.10% |
| 有機溶媒 | : γ-ブチロラクトン | 15.85% |
| | : 乳酸エチル | 5.85% |

結果を以下に示す。

【0052】エッジ部の盛り上がり： 3μm

隔壁の高さ：181μm

半値幅： 60μm

形状： ○

※ (実施例3) 次の組成のとおり、有機溶媒としてγ-ブチロラクトン (沸点200~208℃) および3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール (沸点174℃) を用いた他は、実施例1と同様に実施した。

※ 【0053】

ペースト組成

| | | | |
|---------|---|--------------|--------|
| ガラス粉末 | : | 51.90% | |
| 感光性モノマー | : | 11.64% | |
| 感光性ポリマー | : | 9.46% | |
| 光重合開始剤 | : | 2.60% | |
| 増感剤 | : | 2.60% | |
| 紫外線吸光剤 | : | 0.10% | |
| 有機溶媒 | : | γ-ブチロラクトン | 16.00% |
| | : | 3-メトキシ-3-メチル | |
| | | 1-ブタノール | 5.70% |

結果を以下に示す。

【0054】エッジ部の盛り上がり： 3μm

隔壁の高さ：180μm

半値幅： 62μm

形状： ○

(比較例1) 実施例1のエチルセロソルブを全てγ-ブチロラクトンに置き換えた感光性ガラスペースト、すなわち有機溶媒をγ-ブチロラクトン1種類のみとした以下の組成のペーストを作成し、この感光性ガラスペーストを用いた他は、実施例1と同様に実施した。

【0055】

ペースト組成

| | | |
|---------|---|------------------|
| ガラス粉末 | : | 51.90% |
| 感光性モノマー | : | 11.64% |
| 感光性ポリマー | : | 9.46% |
| 光重合開始剤 | : | 2.60% |
| 増感剤 | : | 2.60% |
| 紫外線吸光剤 | : | 0.10% |
| 有機溶媒 | : | γ-ブチロラクトン 21.70% |

乾燥後、ペースト塗布膜のエッジ部の盛り上がり測定 10 *形状: × (蛇行)

したところ、30 μmであった。次に、露光と現像を行った。エッジ部の未露光部のペーストを現像液で洗い流そうとしたところ、現像液の隔壁部分への過度の浸食のため、隔壁部分が蛇行した。

【0056】エッジ部の盛り上がり: 30 μm

隔壁の高さ: 172 μm

半値幅: 65 μm

*

ペースト組成

| | | |
|---------|---|------------------|
| ガラス粉末 | : | 51.90% |
| 感光性モノマー | : | 11.64% |
| 感光性ポリマー | : | 9.46% |
| 光重合開始剤 | : | 2.60% |
| 増感剤 | : | 2.60% |
| 紫外線吸光剤 | : | 0.10% |
| 有機溶媒 | : | γ-ブチロラクトン 20.00% |
| | : | エチルセロソルブ 1.70% |

乾燥後、ペースト塗布膜のエッジ部の盛り上がり測定したところ、28 μmであった。次に、露光し現像を行ない、エッジ部の未露光部のペーストを現像液で洗い流そうとしたところ、隔壁部分が蛇行した。

【0058】エッジ部の盛り上がり: 28 μm

隔壁の高さ: 174 μm

半値幅: 63 μm

形状: × (蛇行)

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、ガラス粉末、感光性有機成分および2種類以上の有機溶媒からなる感光性ガラスペーストにおいて、該有機溶媒を2種類以上含有し、かつ該有機溶媒のうち少なくとも2種類の有機溶媒の沸

(比較例2) 実施例1のエチルセロソルブとγ-ブチロラクトンの割合を次のように変更し、すなわちエチルセロソルブの量を少なくした下記組成の感光性ガラスペーストを作成し、これを用いた他は、実施例1と同様に実施した。

【0057】

点差が20℃以上とすることにより、塗布面エッジ部の盛り上がりが少ない均一な膜厚のペースト塗布膜を形成することを可能とする感光性ガラスペーストが得られる。

【0060】具体的には、ペースト塗布膜のエッジ部が盛り上がった状態で、マスクを用いて露光し、盛り上がり部分の未露光部を現像液で洗い流そうとすると、露光部分、すなわち隔壁部分が現像液によって過度に浸食され、蛇行したり、剥がれるという重大な問題が生じることがあるが、本発明の感光性ガラスペーストを用いることにより、このような問題を回避でき、高品質なプラズマディスプレイ用基板およびプラズマディスプレイを製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
// C08F 299/00

識別記号

FI
C08F 299/00